

03

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 775 476

②① N° d'enregistrement national : 98 02493

⑤① Int Cl⁶ : C 03 C 3/087, C 03 B 27/00 // B 60 J 1/00

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.03.98.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.09.99 Bulletin 99/35.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAINT GOBAIN VITRAGE Société
anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : BORDEAUX FREDERIC et DUF-
FRENE LUCAS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤④ FEUILLE DE VERRE DESTINEE A ETRE TREMPÉE THERMIQUEMENT.

⑤⑦ L'invention a pour objet une feuille de verre destinée à
être trempée thermiquement dont la matrice est du type si-
lico-sodocalcique, présentant un coefficient de dilatation α
supérieure à $100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, un module d'Young E supérieur
à 60 Gpa et une conductivité thermique K inférieure à 0,9
W/m.K.

FR 2 775 476 - A1



5

**FEUILLE DE VERRE DESTINEE A ETRE
TREMPEE THERMIQUEMENT**

10 L'invention concerne des feuilles de verre destinées à être trempées thermiquement et plus précisément des feuilles de verre destinées à équiper des véhicules automobiles.

Bien qu'elle ne soit pas limitée à de telles applications, l'invention sera plus particulièrement décrite en référence à la réalisation de
15 feuilles de verre minces, trempées thermiquement, c'est-à-dire présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm. En effet, de plus en plus, les constructeurs automobiles ont aujourd'hui tendance à vouloir limiter le poids correspondant aux vitrages alors que la surface verrière des automobiles augmente. Une diminution de l'épaisseur des feuilles
20 de verre est donc requise pour répondre à ces nouvelles exigences.

Concernant la trempe thermique de ces feuilles de verre et plus particulièrement pour réaliser les vitres latérales des automobiles, il est nécessaire de respecter les prescriptions du règlement européen n° 43 relatif à l'homologation du vitrage de sécurité et des matériaux pour
25 vitrages destinés à être montés sur les véhicules à moteur et leurs remorques. Selon ce règlement, les contraintes de trempe doivent être telles que le vitrage présente, en cas de bris, un nombre de fragments qui dans tout carré de 5 x 5 cm, est ni inférieur à 40 ni supérieur à 350 (nombre porté à 400 pour des vitrages d'une épaisseur inférieure ou
30 égale à 2,5 mm). Toujours selon ces prescriptions, aucun des fragments ne doit être de plus de 3,5 cm², sauf éventuellement dans une bande de 2 cm de large à la périphérie du vitrage et dans un rayon de 7,5 cm

- 2 -

autour du point d'impact et aucun fragment allongé de plus de 7,5 cm ne doit exister.

Les installations de trempe usuelles, notamment les dispositifs de bombage et de trempe de feuilles de verre par défilement sur un
5 convoyeur à rouleaux présentant un profil courbe dans la direction de défilement des feuilles de verre autorisent la trempe conformément au règlement européen n° 43 de feuilles de verre de 3,2 mm d'épaisseur, de façon tout-à-fait satisfaisante.

Les techniques évoquées ci-dessus sont connues notamment des
10 brevets français FR-B-2 242 219 et FR-B-2 549 465 et consistent à faire défiler des feuilles de verre, réchauffées dans un four horizontal, entre deux nappes de rouleaux - ou autres éléments tournants - disposés selon un profil curviligne, et passant au travers d'une zone terminale de trempe. Pour la production de vitres latérales, toits ouvrants ou autres
15 vitrages, notamment de forme cylindrique, les nappes sont constituées par exemple par des tiges cylindriques droites disposées selon un profil circulaire. Les nappes peuvent encore être constituées d'éléments conférant une courbure secondaire aux vitrages, tels que des éléments coniques ou bien encore du type diabolo-tonneau. Cette technique
20 permet une capacité de production très élevée car d'une part, les feuilles de verre n'ont pas à être largement espacées, une feuille de verre pouvant sans problème entrer dans la zone de formage alors que le traitement de la feuille précédente n'est pas achevé et d'autre part, si la longueur des rouleaux le permet, deux ou trois feuilles de verre peuvent
25 être traitées simultanément de front.

La vitesse de défilement des plaques ou feuilles de verre est au moins égale à 10 cm/s et de l'ordre de 15 à 25 cm/s. La vitesse ne dépasse habituellement pas 30 cm/s pour autoriser un temps suffisant de trempe.

30 Lorsque l'épaisseur des feuilles de verre diminue et pour répondre aux mêmes normes de trempe, le coefficient d'échange thermique doit être fortement augmenté. Pour cela, il est possible d'augmenter la puissance de soufflage des dispositifs de trempe. De telles modifications

entraînent d'une part des investissements importants et d'autre part des coûts de fonctionnement plus importants. Par ailleurs, l'augmentation de la puissance de soufflage peut nuire à la qualité optique des feuilles de verre et/ou à leur planéité.

5 Les inventeurs se sont ainsi donnés pour mission de réaliser des feuilles de verre trempées conformément au règlement européen n° 43 présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm sur des installations usuelles de trempé du type de celles décrites précédemment.

10 L'invention a ainsi pour but une feuille de verre destinée à être trempée thermiquement dont les propriétés intrinsèques conduisent à des résultats pour des épaisseurs inférieures à 2,5 mm à ceux habituellement obtenus pour des épaisseurs supérieures à 3 mm avec les mêmes dispositifs de refroidissement.

15 Ce but est atteint par une feuille de verre destinée à être trempée thermiquement dont la matrice est du type silico-sodo-calcique et présente un coefficient de dilatation α supérieur à $100 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, un module d'Young E supérieur à 60 GPa et une conductivité thermique K inférieure à 0,9 W/m.K.

20 De telles propriétés confèrent effectivement à la feuille de verre la possibilité d'être trempée thermiquement conformément au règlement européen n° 43 lorsque celle-ci présente une épaisseur inférieure à 2,5 mm.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la feuille de verre présente un coefficient de poisson supérieur à 0,21.

25 Le module d'élasticité et le coefficient de poisson sont déterminés par le test suivant : une éprouvette de verre de dimensions 100 x 10 mm² et d'épaisseur inférieure à 6 mm est mise en flexion 4 points dont les appuis extérieurs sont séparés de 90 mm et les appuis intérieurs de 30 mm. Une jauge de contrainte est collée au centre de la plaque de
30 verre. On en déduit les déplacements principaux (dans la longueur de la plaque et dans sa largeur). De la force appliquée on calcule la contrainte appliquée. Les relations entre contrainte et déplacements principaux

permettent de déterminer le module d'élasticité et le coefficient de poisson.

De préférence encore, la chaleur spécifique de la feuille de verre est supérieure à 740 J/kg.K.

- 5 Selon une réalisation avantageuse de l'invention, la feuille de verre présente une densité supérieure à 2520 kg/cm³ et de préférence supérieure à 2550 kg/cm³.

De préférence encore la feuille de verre selon l'invention vérifie la relation suivante :

10 $\alpha \cdot E / K > 8000$

Les matrices verrières des feuilles de verre selon l'invention sont avantageusement choisies parmi les matrices comportant en pourcentages pondéraux les constituants ci-après :

SiO ₂	45 - 69 %
Al ₂ O ₃	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na ₂ O	6 - 24 %
K ₂ O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B ₂ O ₃	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

- 15 Les compositions de verre ci-dessus proposées présentent notamment l'avantage de pouvoir être fondues et transformées en ruban de verre sur des installations de type « float » à des températures voisines de celles adoptées pour la fabrication de verre silico-sodo-calcique classique.

- 20 Les compositions sont effectivement choisies pour présenter une température correspondant à la viscosité η , exprimée en poise, telle que $\log \eta = 2$ inférieure à 1500°C pour autoriser une fusion dans des conditions usuelles. D'autre part, les compositions selon l'invention présentent un écart suffisant entre la température de formage du verre et sa température de liquidus ; en effet, dans la technique du verre flotté en particulier, il est

important que la température de liquidus du verre demeure égale ou inférieure à la température correspondant à la viscosité, exprimée en poise, telle que $\log \eta = 3,5$. Cet écart est avantageusement d'au moins 10°C à 30°C.

5 La teneur en SiO_2 ne doit pas excéder 69% ; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure accélérée des réfractaires des fours. Au-dessus de 45%, la stabilité des verres selon l'invention est insuffisante. Avantageusement la teneur en SiO_2 est supérieure à 53%.

10 L'alumine joue un rôle de stabilisant ; cet oxyde favorise l'augmentation de la température inférieure de recuisson. La teneur en Al_2O_3 ne doit pas excéder 14% sous peine de rendre trop difficile la fusion et d'augmenter dans des proportions inacceptables la viscosité du verre aux températures élevées.

15 Les compositions de verre selon l'invention peuvent encore comporter l'oxyde B_2O_3 . La teneur en B_2O_3 n'excède alors pas 6% car, au-delà de cette valeur, la volatilisation du bore en présence d'oxydes alcalins lors de l'élaboration du verre peut devenir non négligeable et peut conduire à une corrosion des réfractaires. En outre, des teneurs plus élevées en B_2O_3 nuisent à la qualité du verre. Lorsque B_2O_3 est
20 présent dans la composition de verre avec une teneur supérieure à 4%, la teneur en Al_2O_3 est avantageusement supérieure à 10%.

L'influence des autres oxydes sur l'aptitude des verres selon l'invention à être fondus et flottés sur un bain métallique, ainsi que sur leurs propriétés,
25 est la suivante : les oxydes alcalins et plus particulièrement Na_2O et K_2O permettent de maintenir la température de fusion des verres selon l'invention et leur viscosité aux températures élevées dans des limites acceptables. Pour ce faire, la somme des teneurs de ces oxydes alcalins demeure supérieure à 11% et de préférence supérieure à 13%.

30 Les oxydes alcalino-terreux introduits dans les verres selon l'invention ont pour effet également de diminuer la température de fusion ainsi que la viscosité des verres aux températures élevées. La somme des teneurs de ces oxydes est d'au moins 6% et de préférence

- 6 -

supérieure à 8%. Au-delà de 28% environ l'aptitude des verres à dévitrifier peut s'amplifier dans des proportions incompatibles avec le procédé de flottage sur bain métallique.

Les compositions de verre peuvent en outre contenir des agents
 5 colorants, notamment pour des applications de type vitrages automobiles ; il peut s'agir notamment des oxydes de fer, de chrome, de cobalt, de nickel, de sélénium, ...

Selon une première variante de l'invention, la feuille de verre selon l'invention est telle que sa matrice comporte en pourcentages
 10 pondéraux les constituants précédemment énoncés et vérifie les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 20\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 27\%$$

Selon une seconde variante de l'invention, la matrice verrière
 15 vérifie les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 35\%$$

Selon d'autres variantes selon l'invention, la matrice verrière vérifie les relations :

20 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 29\% \text{ quand } \text{Na}_2\text{O} > 18\%$$

$$\text{et/ou } \text{K}_2\text{O} > 5\%$$

$$\text{et/ou } \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$$

Selon ces dernières variantes et lorsque l'oxyde TiO_2 est présent
 25 dans la matrice, cette dernière vérifie en outre la relation :

$$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$$

L'ensemble des matrices verrières décrites selon ces différentes variantes autorisent la réalisation de feuilles de verre présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm et avantageusement supérieure à 1,6 mm
 30 qui peuvent être trempées thermiquement conformément au règlement n°43 sur des dispositifs de trempe initialement prévus pour la trempe de verre d'une épaisseur de 3,15 mm.

Les avantages présentés par les compositions de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples présentés ci-après.

Différentes compositions de verre conformes à l'invention ont été
 5 fondues et transformées en ruban de verre selon l'invention. Ces compositions sont au nombre de 6 (numérotation de « 1 à 6 »). La composition « T » est une composition témoin, correspondant à du verre usuel pour vitrage automobile qui peut être trempé thermiquement conformément au règlement européen n°43 lorsqu'il se présente sous la
 10 forme d'une feuille de verre d'une épaisseur de 3,15 mm.

Ces différentes compositions sont reprises dans le tableau ci-après :

TABLEAU 1

	SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	BaO
T	71,3	0,6	9,6	4,1	13,6	0,3	0
1	67,1	2,1	8,5	0,1	16,0	5,1	0,1
2	63,59	0,45	13,19	0,07	21,75	0,01	0
3	63,22	2,45	13,40	0,1	17,5	2,65	0
4	64,8	2,0	10,4	0,5	17,4	4,9	0
5	64,0	2,0	10,4	0,5	16,3	4,8	2
6	65,0	1,0	14,1	0	18,9	1,0	0

15 Dans le tableau suivant apparaissent les différentes propriétés des verres énoncés précédemment :

TABLEAU 2

	T	1	2	3	4	5	6
Coefficient de dilatation (10 ⁻⁷ K ⁻¹)	90	11 6	12 8	12 0	12 2	12 0	12 0
Module d'Young (Gpa)	70	68	70	70	68	68	69
Conductivité thermique (W/m.K)	1	0,8 5	0,8 7	0,8 3	0,8 6	0,8 3	0,8 5
Chaleur spécifique (J/kg.K)	85 5	85 2	87 2	85 7	85 7	84 3	86 1
Densité (Kg/m ³)	25 80	25 60	26 60	26 48	26 26	27 31	26 70
Coefficient de poisson	0,2 2	0,2 2	0,2 3	0,2 3	0,2 3	0,2 3	0,2 3

Il a été mis en évidence la possibilité de fondre ces verres et de les transformer selon le procédé float.

Il est apparu lors des essais que ces compositions de verre peuvent être fondues dans des conditions tout-à-fait classiques et même à des températures nettement inférieures à celles de la composition témoin T. Ces différences de températures permettent d'envisager une réduction des coûts énergétiques.

Par contre, il apparaît que les paliers de formage, c'est-à-dire la différence entre la température correspondant à une viscosité η , exprimée en poise, telle que $\log \eta = 3,5$ et la température de liquidus, sont plus étroits pour les compositions selon l'invention ; ils sont toutefois suffisants pour garantir un formage de qualité.

Il est également apparu que la température initiale de trempe est nettement inférieure pour les verres selon l'invention ; cela entraîne également des réductions de coût énergétique et une usure moins rapide des fours.

Le dernier tableau ci-après présenté montre les épaisseurs des feuilles de verre qui ont été trempées conformément au règlement européen n°43.

20

TABLEAU 3

	T	1	2	3	4	5	6
Epaisseur (mm)	3,1	2,5	2,4	2,3	2,4	2,4	2,4
	5	0	0	5	0	5	5

25

Il apparaît donc clairement que les feuilles de verre réalisées à partir des compositions selon l'invention autorisent une trempe thermique dite « de sécurité » pour des épaisseurs inférieures à 2,5 mm en utilisant les dispositifs usuels qui limitent ladite trempe à une épaisseur de 3,15 mm lorsqu'il s'agit de la composition « T ».

Par ailleurs, la qualité optique des feuilles de verre, selon l'invention, présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm et trempées thermiquement est tout-à-fait comparable à celle des feuilles de verre

2775476

- 9 -

présentant une épaisseur de 3,15 mm réalisées à partir de la composition témoin « T ».

REVENDICATIONS

1. Feuille de verre destinée à être trempée thermiquement dont la matrice est du type silico-sodo-calcique, **caractérisée en ce qu'elle** présente un coefficient de dilatation α supérieure à $100.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, un
 5 module d'Young E supérieur à 60 Gpa et une conductivité thermique K inférieure à 0,9 W/m.K.

2. Feuille de verre selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** présente un coefficient de Poisson supérieur à 0,21.

3. Feuille de verre selon l'une des revendications 1 ou 2,
 10 **caractérisée en ce qu'elle** présente une chaleur spécifique supérieure à 740 J/kg.K.

4. Feuille de verre selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'elle** présente une densité supérieure à 2520 kg/m³.

15 5. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** vérifie la relation :

$$\alpha \cdot E / K > 8000$$

6. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa matrice comporte en pourcentages
 20 pondéraux les constituants ci-après :

SiO ₂	45 - 69 %
Al ₂ O ₃	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na ₂ O	6 - 24 %
K ₂ O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B ₂ O ₃	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

et satisfait les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 20\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 27\%$$

7. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa matrice comporte en pourcentages pondéraux les constituants ci-après :

SiO ₂	45 - 69 %
Al ₂ O ₃	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na ₂ O	6 - 24 %
K ₂ O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B ₂ O ₃	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

et satisfait les relations :

5

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 35\%$$

8. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa matrice comporte en pourcentages pondéraux les constituants ci-après :

SiO ₂	45 - 69 %
Al ₂ O ₃	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na ₂ O	6 - 24 %
K ₂ O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B ₂ O ₃	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

10 et satisfait les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 29\% \text{ quand } \text{Na}_2\text{O} > 18\%$$

$$\text{et/ou } \text{K}_2\text{O} > 5\%$$

$$\text{et/ou } \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$$

- 12 -

9. Feuille de verre selon la revendication 8, la matrice pouvant comporter l'oxyde TiO_2 , **caractérisée en ce qu'elle** vérifie la relation :

$$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$$

10. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes,
5 **caractérisée en ce qu'elle** présente une épaisseur inférieure à 2,5 mm
et **en ce qu'elle** est trempée thermiquement conformément au
règlement européen n°43.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 554813
FR 9802493

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 2 669 807 A (SMITH) 23 février 1954 * colonne 1, ligne 1 - ligne 6; revendications; exemples 2-5 *	1-6,8,9
X	EP 0 555 552 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 18 août 1993 * colonne 3, ligne 17 - ligne 27; revendications * * colonne 4, ligne 31 - ligne 49 *	1-5
A	FR 2 297 817 A (PONT A MOUSSON) 13 août 1976 * revendications; exemples 1,4 *	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 novembre 1998		Van Bommel, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C13)